

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 2000073041 A  
(43) Date of publication of application: 07.03.2000

(51) Int. Cl C09J183/05  
C09J 11/06, C09J183/07

(21) Application number: 10246729  
(22) Date of filing: 01.09.1998

(54) ADHESIVE POLYORGANOSILOXANE  
COMPOSITION

(57) Abstract:

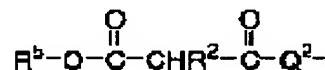
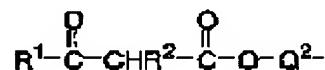
PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an adhesive polyorganosiloxane composition capable of exhibiting rapid adhesivity to various kinds of substrates at low heating temperature by adding a compound having a  $\beta$ -diketone structure to an addition reaction type polyorganosiloxane composition.

SOLUTION: This adhesive polyorganosiloxane composition is obtained by adding (D) a compound selected from (i) an unsaturated group-containing  $\beta$ -diketone compound of formula I and/or formula II (R<sup>1</sup> is a monovalent hydrocarbon; R<sup>2</sup> is H, an alkyl or the like; and R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> are each an alkenyl) and (ii) an organic silicon compound which has Si-H bonds and to whose Si atoms a  $\beta$ -diketone structure-containing group of formula III, V and/or V (R<sup>5</sup> is an silyl; Q<sup>1</sup> is a 2-6C alkylene; and Q<sup>2</sup> is a 3-6C alkylene) to a composition comprising (A) a polyorganosiloxane having two or more alkenyl groups bound to Si atoms, (B) a polyorganohydrosiloxane having three or more hydrogen atoms

(71) Applicant: GE TOSHIBA SILICONES CO LTD  
(72) Inventor: ONO KAZUHISA

bound to Si atoms in the molecule, and (C) a platinum-based catalyst.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO



BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-73041

(P2000-73041A)

(43)公開日 平成12年3月7日 (2000.3.7)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C 0 9 J 183/05

C 0 9 J 183/05

4 J 0 4 0

11/06

11/06

183/07

183/07

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全15頁)

(21)出願番号

特願平10-246729

(71)出願人 000221111

ジーイー東芝シリコーン株式会社

東京都港区六本木6丁目2番31号

(22)出願日 平成10年9月1日 (1998.9.1)

(72)発明者 小野 和久

東京都港区六本木6丁目2番31号 東芝シリコーン株式会社内

(74)代理人 100078662

弁理士 津国 雄 (外3名)

Fターム(参考) 4J040 EK042 EK091 FA012 FA062

FA202 GA01 HA076 HB18

HD30 JA01 JB02 KA14 KA16

LA11 MA02 MA10 MB05 NA19

PA30

(54)【発明の名称】接着性ポリオルガノシロキサン組成物

(57)【要約】

【課題】各種の基材に対して、比較的低い加熱温度で、短時間に接着性を示す付加反応型ポリオルガノシロキサン組成物を提供する。

【解決手段】付加反応型ポリオルガノシロキサン組成物に、(D) (1)不飽和基含有 $\beta$ -ジケトン化合物、または(2)  $\beta$ -ジケトン構造とケイ素原子に結合した水素原子とを含有する有機ケイ素化合物を含む接着性ポリオルガノシロキサン組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ケイ素原子に結合したアルケニル基を1分子中に2個以上有するポリオルガノシロキサン；

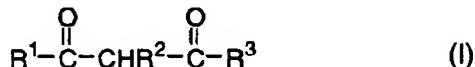
(B) ケイ素原子に結合した水素原子を1分子中に3個以上有するポリオルガノハイドロジエンシロキサン；および

(C) 白金系触媒；からなるポリオルガノシロキサン組成物において、さらに

(D) (1) 一般式(I)および/または(II)：

10

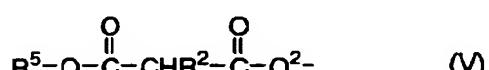
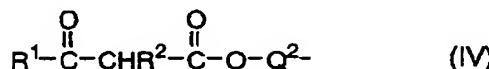
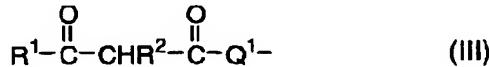
【化1】



（式中、

$\text{R}^1$ は、1価の炭化水素基を表し； $\text{R}^2$ は、水素原子、アルキル基またはアセチル基を表し； $\text{R}^3$ および $\text{R}^4$ は、それぞれ独立してアルケニル基を表す)で示される不飽和基含有 $\beta$ -ジケトン化合物；ならびに(2)ケイ素原子に結合した、少なくとも1個の、一般式(III)、(IV)および/または(V)：

【化2】



（式中、

$\text{R}^1$ および $\text{R}^2$ は、いずれも前述のとおりであり； $\text{R}^5$ は、アルキル基を表し； $\text{Q}^1$ は、炭素原子数2～6のアルキレン基を表し； $\text{Q}^2$ は、炭素原子数3～6のアルキレン基を表す)で示される $\beta$ -ジケトン構造含有基を有し、かつケイ素原子に結合した少なくとも1個の水素原子を有する有機ケイ素化合物からなる群より選ばれる $\beta$ -ジケトン構造を有する化合物を含むことを特徴とする接着性ポリオルガノシロキサン組成物。

【請求項2】 (D) (2) の有機ケイ素化合物が、さらに、ケイ素原子に結合した、少なくとも1個の、一般式(VI)：

【化3】



（式中、

$\text{R}^6$ は、炭素数1～4のアルキル基を表し； $\text{R}^7$ は、アルキル基またはアルケニル基を表し； $x$ は、1～3の整数であり； $\text{Q}^3$ は、アルキレン基または $\text{Q}^4-\text{Z}-\text{Q}^4$ 基を表し、 $\text{Z}$ はエーテル酸素原子もしくはエステル結合を表し、 $\text{Q}^4$ および $\text{Q}^4$ は、それぞれ独立してアルキレン基を表し、ただし、 $\text{Z}$ の酸素原子とケイ素原子の間には少なくとも3個の炭素原子が介在する)で示されるアルコキシリル基含有基を結合している、請求項1記載の組成物。

【請求項3】 (D) (2) の有機ケイ素化合物が、シロキサン化合物である、請求項1または2記載の組成物。

【請求項4】 (A) のアルケニル基が、ビニル基である、請求項1～3のいずれか1項記載の組成物。

【請求項5】 さらに、(E) アルミニウム、チタニウムまたはジルコニウムのアルコキシド化合物を含む、請求項1～4のいずれか1項記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、付加反応によって硬化するポリオルガノシロキサン組成物に関し、さらに詳しくは、比較的低温の加熱で硬化し、プライマーを使用することなく金属およびプラスチックなどの基材に接着性を示す、ポリオルガノシロキサン組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 付加反応型ポリオルガノシロキサン組成物は、アルケニル基含有ポリオルガノシロキサン、ポリオルガノハイドロジエンシロキサンおよび付加反応用触媒を基本成分として含む。該組成物は、加熱によりアルケニル基とヒドロシリル基との間で付加反応が起り、シリコーンゴムのような硬化物を形成する。該組成物は、硬化の際に反応副生成物を生じることがなく、かつ内部まで均一に硬化することなどの特徴を有し、しかも耐熱性および電気絶縁性などに優れているため、電気・電子部品のポッティングやコーティングなどを中心に、幅広く使用されている。

【0003】 しかしながら、上記のポリオルガノシロキサン組成物から得られたシリコーンゴムは、接着性を示さないために、該組成物を電気・電子部品のポッティングなどに用いた場合、部品とシリコーンゴムの間に生じた間隙から湿気が侵入し、これが原因で部品の腐食や絶縁不良を引き起こすという欠点がある。そこで、従来から上記シロキサン組成物に種々の化合物を添加することにより、得られるシリコーンゴムに接着性を付与する試みが行われている。このような方法として、上記の基本成分に、ケイ素原子に結合した水素原子とトリアルコキシリルアルキル基を有するポリシロキサンを配合するもの（特開昭48-16952号公報参照）、（メタ）アクリロキシアルキル基を有するシランまたはシロキサ

50

3  
ンと有機過酸化物を配合するもの（特開昭50-26855号公報参照）、ケイ素原子にエポキシ基および／またはエステル結合、ならびにケイ素原子に直結した水素原子を有するポリシロキサンを配合するもの（特開昭50-39345号公報参照）などが提案されているが、いずれも電気・電子部品に用いられる各種基材に対して、満足すべき接着性を示すには至っていない。

【0004】各種の基材に対する接着性を改善するため、上記の基本成分に、オキシラン基、トリアルコキシリル基およびヒドロシリル基を有するポリオルガノシロキサンを配合する方法（特開昭53-33256号公報参照）が提案されており、さらに70°C付近の低温加熱で硬化性、接着性を得ることを目的として、アルコキシリルエステル構造を側鎖として有するシロキサン、たとえばポリオルガノハイドロジェンシロキサンに（メタ）アクリロキシアルキルトリアルコキシランを付加させた反応生成物を配合することにより、70°Cという低温加熱においても接着性に優れた組成物（特開昭54-48853号公報参照）が提案されている。

【0005】これらの方法により、接着性の優れた付加反応型ポリオルガノシロキサン組成物が得られているが、最近の電気・電子部品への用途では、より短時間で接着性が発現する組成物が求められている。また、電気・電子部品用途に使用されて基材も多様化し、さらに接着が困難な、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリブロビレンなどが多く用いられてきている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、このような従来技術の問題点を解決し、各種の基材に対して、比較的低い加熱温度で迅速な接着性を示す付加反応型ポリオルガノシロキサン組成物を提供することである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決するために検討を重ねた結果、付加反応型ポリオルガノシロキサン組成物の添加剤として、分子中にβ-ジケトン構造を有する不飽和化合物および／または有機ケイ素化合物を用いることにより、接着性が著しく改善されることを見出しており、本発明を完成するに至った。

【0008】なお、本明細書において、「β-ジケトン構造」には、β-ジケトンの基本構造である

## 【化4】



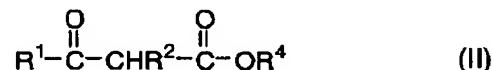
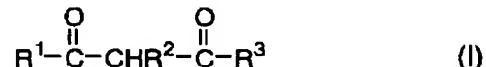
のような構造のほか、その一方のカルボニル炭素原子に酸素原子を介して有機基が結合しているβ-ジケトンオキシ構造を包含する。

【0009】すなわち、本発明の接着性ポリオルガノシ

ロキサン組成物は、

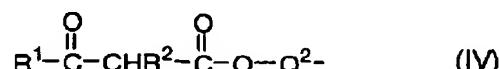
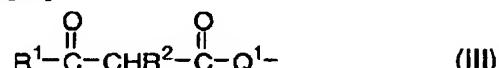
- (A) ケイ素原子に結合したアルケニル基を1分子中に2個以上有するポリオルガノシロキサン；
- (B) ケイ素原子に結合した水素原子を1分子中に3個以上有するポリオルガノハイドロジェンシロキサン；および
- (C) 白金系触媒；からなるポリオルガノシロキサン組成物において、さらに
- (D) (1) 一般式(I)および／または(II)：

## 【化5】



（式中、R<sup>1</sup>は、1価の炭化水素基を表し；R<sup>2</sup>は、水素原子、アルキル基またはアセチル基を表し；R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は、それぞれ独立してアルケニル基を表す）で示される不飽和基含有β-ジケトン化合物；ならびに(2)ケイ素原子に結合した、少なくとも1個の、一般式(II)I)、(IV)および／または(V)：

## 【化6】



（式中、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、いずれも前述のとおりであり；R<sup>5</sup>は、アルキル基を表し；Q<sup>1</sup>は、炭素原子数2～6のアルキレン基を表し；Q<sup>2</sup>は、炭素原子数3～6のアルキレン基を表す）で示されるβ-ジケトン構造含有基を有し、かつケイ素原子に結合した少なくとも1個の水素原子を有する有機ケイ素化合物からなる群より選ばれるβ-ジケトン構造を有する化合物を含むことを特徴とする。

## 【0010】

【発明の実施の形態】本発明で用いられる(A)成分のポリオルガノシロキサンは、本発明の付加反応型シリコーンゴム組成物においてベースポリマーとなる成分である。この(A)成分は、ケイ素原子に結合したアルケニル基を1分子中に2個以上有し、付加反応により網状構造を形成することができるものであれば、どのようなものであってもよいが、代表的には、一般式(VII)：



（式中、R<sup>6</sup>は、アルケニル基を表し；R<sup>6</sup>は、脂肪族不

飽和炭素-炭素結合を含まない、非置換または置換の1価の炭化水素基を表し；aは、1または2であり；bは0～2の整数であり、ただし、a+bは1～3の整数である)で示される単位を分子中に少なくとも2個有するアルケニル基含有ポリオルガノシロキサンである。

【0011】R<sup>o</sup>としては、ビニル、アリル、1-ブチニル、1-ヘキセニルなどが例示され、合成が容易で、また硬化前の組成物の流動性や、硬化後の組成物の耐熱性を損ねないという点から、ビニル基が最も有利である。aは、合成が容易なことから、1が好ましい。

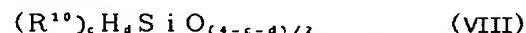
【0012】R<sup>o</sup>および(A)成分中の他のシロキサン単位のケイ素原子に結合した有機基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ベンチル、ヘキシル、オクチル、デシル、ドデシルのようなアルキル基；シクロヘキシルのようなシクロアルキル基；フェニルなどのアリール基；2-フェニルエチル、2-フェニルプロピルのようなアラルキル基；クロロメチル、クロロフェニル、2-シアノエチル、3, 3, 3-トリフルオロプロピルのような置換炭化水素基が例示される。これらのうち、合成が容易であって、機械的強度および硬化前の流動性などの特性のバランスが優れているという点から、メチル基が最も好ましい。

【0013】R<sup>o</sup>は、ポリオルガノシロキサン(A)の分子鎖の末端または途中のいずれに存在してもよく、その両方に存在してもよいが、硬化後の組成物に優れた機械的性質を与えるためには、直鎖状の場合、少なくともその両末端に存在していることが好ましい。(A)成分のシロキサン骨格は、直鎖状でも分岐状であってもよい。

【0014】(A)成分の重合度は特に限定されないが、未硬化状態の組成物が良好な流動性を示して、注型やポッティングなどの作業の際に優れた作業性を有し、硬化後の組成物が優れた機械的強度、および適度の伸びや弾性を有するには、25°Cにおける粘度が50～100,000cPのものが好ましく、100～10,000cPのものがさらに好ましい。すなわち、両末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖されたポリジメチルシロキサンの場合、重合度は40～1,500が好ましく、80～800がさらに好ましい。なお、組成物を単に接着剤として用いる場合のように、未硬化状態の組成物の流動性を必要としない用途には、(A)成分として、25°Cにおける粘度が100,000cPを越えるものを用いてよい。

【0015】本発明で用いられる(B)成分のポリオルガノハイドロジェンシロキサンは、分子中に含まれるヒ\*

\* ドロシリル基が、(A)成分中の1価の脂肪族不飽和炭化水素基との間で付加反応することにより、(A)成分の架橋剤として機能するものであり、硬化物を網状化するため、該付加反応に関与する、ケイ素原子に結合した水素原子を少なくとも3個有している。また、後述の(D)成分が(1)β-ジケトン構造含有不飽和化合物である場合、該(1)との間に同様の付加反応を行って、そのβ-ジケトン構造を架橋重合体中に取り込むことによって、優れた接着性を与える。このようなポリオルガノハイドロジェンシロキサンは、代表的には、一般式(VIII)：



(式中、R<sup>10</sup>は、脂肪族不飽和炭素-炭素結合を含まない、非置換または置換の1価の炭化水素基を表し；cは、0～2の整数であり；dは、1または2であり、ただし、c+dは1～3の整数である)で示される単位を分子中に少なくとも3個有する。

【0016】R<sup>10</sup>としては、前述の(A)成分におけるR<sup>o</sup>と同様のものが例示され、それらの中でも、合成が容易な点から、メチル基が最も好ましい。また、合成が容易なことから、dは1が好ましい。

【0017】(B)成分におけるシロキサン骨格は、直鎖状、分岐状または環状のいずれであってもよい。また、これらの混合物を用いてもよい。

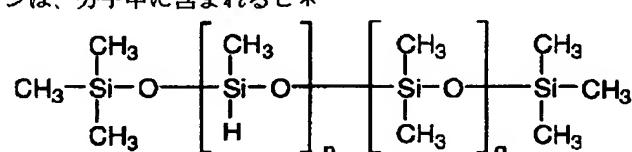
【0018】(B)成分の重合度は特に限定されないが、同一のケイ素原子に2個以上の水素原子が結合したポリオルガノハイドロジェンシロキサンは合成が困難なので、3個以上のシロキサン単位からなることが好ましく、硬化温度に加熱しても発揮せず、かつ流動性に優れて(A)成分と混合しやすいため、6～30個のシロキサン単位からなることがさらに好ましい。

【0019】(B)成分の具体例としては、以下のようないわゆるシロキサン単位を有するポリオルガノシロキサンの分子式は、単にシロキサン単位の数を表すものであり、下記のポリオルガノハイドロジェンシロキサンは、いずれもブロック共重合体を意味するものではない。

a. (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>HSiO<sub>1/2</sub>単位とSiO<sub>2</sub>単位からなり、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>1/2</sub>単位が含まれていてもよく、ケイ素原子に結合した水素原子の量が0.3～1.2重量%である分岐状ポリオルガノハイドロジェンシロキサン。

b. 式：

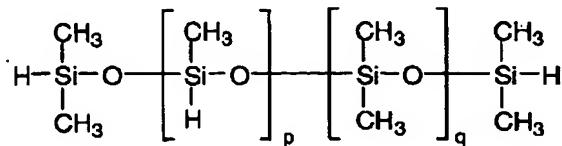
【化7】



(式中、pは、3~100の整数を表し；qは、0~10の整数を表す)で示され、ケイ素原子に結合した水素原子の量が0.5~1.6重量%である直鎖状ポリオルガノハイドロジェンシロキサン。

c. 式：

【化8】



(式中、pは、1~100の整数を表し；qは、0~10の整数を表す)で示され、ケイ素原子に結合した水素原子の量が0.5~1.6重量%である直鎖状ポリオルガノハイドロジェンシロキサン。

【0020】(B)成分の配合量は、十分な接着力が得られ、また硬化して得られるシリコーンゴムが優れた機械的性質を有することから、(A)成分中のアルケニル基1個に対して(B)成分中のケイ素原子に結合した水素原子が通常0.5~4.0個、好ましくは1.0~3.0個となるような量である。

【0021】本発明で用いられる(C)成分の白金系触媒は、(A)成分中のアルケニル基と(B)成分中のヒドロシリル基との間の付加反応を促進させ、また同様の付加反応によって架橋重合体に(D)成分のβ-ジケトン構造を導入するための触媒である。

【0022】白金系触媒としては、白金、ロジウム、パラジウムのような白金族金属原子の化合物が用いられ、塩化白金酸、塩化白金酸とアルコールの反応生成物、白金-オレフィン錯体、白金-ビニルシロキサン錯体、白金-ケトン錯体、白金-ホスフィン錯体のような白金化合物；ロジウム-ホスフィン錯体、ロジウム-スルフィド錯体のようなロジウム化合物；パラジウム-ホスフィン錯体のようなパラジウム化合物などが例示される。これらの化合物は、微量の添加で触媒として有効に機能するので、その分散を助けるために、溶媒に溶解させて使用することが好ましい。溶媒としては、アルコール系溶媒、ケトン系溶媒、エーテル系溶媒、炭化水素系溶媒などが用いられる。

【0023】これらのうち、(A)成分および(B)成分への溶解性や、触媒活性が良好な点から、塩化白金酸、白金-オレフィン錯体、白金-ビニルシロキサン錯体、白金-ケトン錯体などが好ましい。

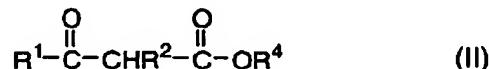
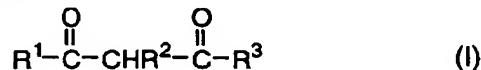
【0024】(C)成分の配合量は、優れた硬化速度が得られることから、(A)成分の単位量あたり、白金族金属原子換算で通常0.1~1,000重量ppmであり、好ましくは0.5~200重量ppmである。

【0025】本発明に用いられる(D)成分のβ-ジケトン構造を有する化合物は、本発明において特徴的な成分であり、本発明の組成物に、優れた接着性と保存安定

性を与える重要な成分である。該(D)成分としては、(1)不飽和基含有β-ジケトン化合物および/または(2)β-ジケトン構造とSi-H結合とを有する有機ケイ素化合物が用いられ、1種でも、2種以上を併用してもよい。

【0026】(1)不飽和基含有β-ジケトン化合物は、一般式(I)および/または(II)：

【化9】



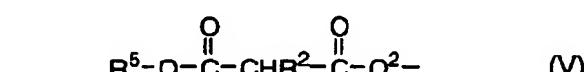
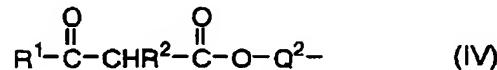
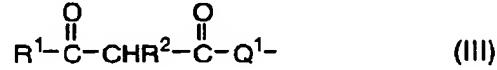
(式中、R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>は、前述のとおりである)で示される化合物である。

【0027】R<sup>1</sup>としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、オクチルのような直鎖状または分岐状のアルキル基；ベンジルのようなアラルキル基；フェニルのようなアリール基などが例示され、合成が容易なことからメチル、エチル、プロピルのような低級アルキル基が好ましく、メチル基が特に好ましい。R<sup>2</sup>としては、水素原子；メチル、エチル、プロピルのようなアルキル基；およびアセチル基が例示され、合成が容易なことから水素原子が好ましい。R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>としては、それぞれアリル、2-メチルビニル、1-ブテニル、1-ベンチニル、1-ヘキセニルなどが例示され、R<sup>3</sup>としてはビニル基も用いられる。合成が容易であり、また硬化反応の際に(B)成分中のヒドロシリル基と反応して、組成物に接着性を付与することから、アリル、2-メチルビニルおよびR<sup>3</sup>の場合のビニルのような低級アルケニル基が好ましい。

【0028】このような好ましい(1)不飽和基含有β-ジケトン化合物としては、アクリルアセトン、メタクリルアセトンのような式(I)で示される化合物；およびアリルアセトアセタートのような式(II)で示される化合物が例示される。

【0029】(2)β-ジケトン構造含有有機ケイ素化合物は、少なくとも1個の、一般式(III)、(IV)および/または(V)：

【化10】



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $Q^1$ および $Q^2$ は、前述のとおりである)で示される基がケイ素原子に結合しており、また、ケイ素原子に結合した少なくとも1個の水素原子を有する。

【0030】  $R^1$  および  $R^2$  としては、(1) における  $R^1$  および  $R^2$  と同様の基が例示される。 (1) の場合と同様に、 $R^1$  としては、メチル、エチル、プロピルのような低級アルキル基が好ましく、メチル基が特に好ましい。  $R^2$  としては、水素原子が好ましい。  $R^5$  としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ベンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチルのような直鎖状または分岐状のアルキル基が例示される。  $Q^1$  および  $Q^2$  としては、トリメチレン、テトラメチレン、ベンタメチレン、ヘキサメチレン、2-メチルプロパン-1, 3-ジイルなどが例示され、 $Q^1$  としてはエチレン基も用いられる。合成および (D) 成分の取扱いが容易なことから、トリメチレンが好ましい。

【0031】上述の(2)  $\beta$ -ジケトン構造含有有機ケイ素化合物は、ケイ素原子に結合した上記の  $\beta$ -ジケトン構造含有基および水素原子のほかに、さらに、少なくとも1個の、一般式(VI)：

〔化 11〕



(式中、R<sup>6</sup>は、炭素数1～4のアルキル基を表し；R<sup>7</sup>は、アルキル基またはアルケニル基を表し；xは、1～3の整数であり；Q<sup>3</sup>は、アルキレン基またはQ<sup>1</sup>－Z－Q<sup>5</sup>基を表し、Zはエーテル酸素原子もしくはエステル結合を表し、Q<sup>1</sup>およびQ<sup>5</sup>は、それぞれ独立してアルキレン基を表し、ただし、Zの酸素原子とケイ素原子の間には少なくとも3個の炭素原子が介在する)で示されるアルコキシリル基含有基がケイ素原子に結合していることが、組成物により優れた接着性を与えることから好ましい。

〔0032〕R°としては、メチル、エチル、プロピル、ブチルのようなアルキル基が挙げられ、組成物に優れた接着性を与えることから、メチル基およびエチル基が好ましい。R'としては、メチル、エチル、プロピル、ブチルのようなアルキル基；およびビニル、アリルなどのアルケニル基が例示され、メチル基およびビニル基が好ましい。xは、1～3の整数であり、組成物に優れた接着性を与えることから3が好ましい。

[0033] Q<sup>3</sup>は、アルキレン基またはQ<sup>4</sup>—Z—Q<sup>5</sup>

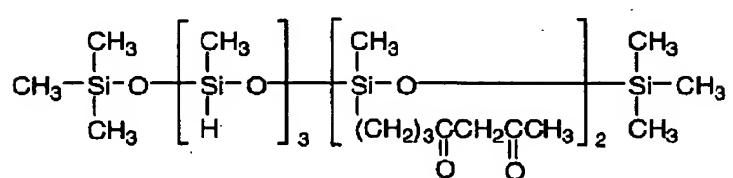
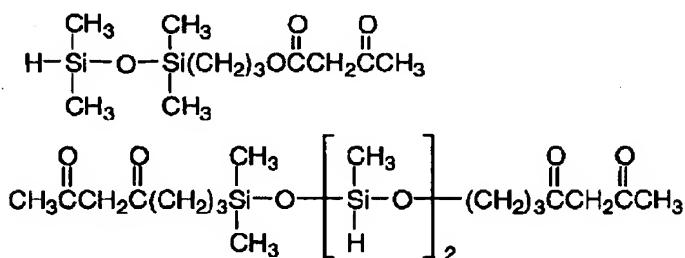
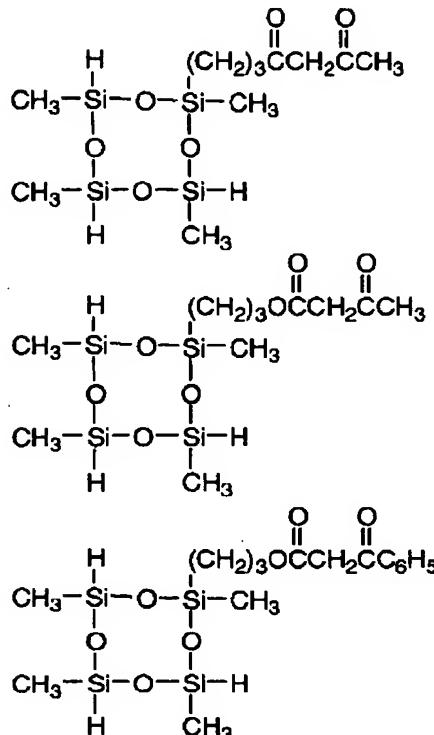
基である。アルキレン基としては、メチレン、エチレン、トリメチレン、テトラメチレンなどが例示され、合成が容易なことからエチレン基が好ましい。また、Q<sup>1</sup>およびQ<sup>5</sup>としては、それぞれ独立してプロピレン基、トリメチレン基などが例示され、加水分解に対する抵抗性が優れることから、Z中の酸素原子とケイ素原子との間に少なくとも3個の炭素原子が介在するように選択される。このようなQ<sup>1</sup>—Z—Q<sup>5</sup>としては、—CH<sub>3</sub>、CH(CH<sub>3</sub>)—C(=O)O(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>—基、—(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>O(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>—基などが例示される。

【0034】(2)のケイ素化合物は、シラン化合物でもシロキサン化合物でもよいが、一般に、 $\beta$ -ジケトン構造含有基、水素原子、および好ましくは存在するアルコキシシリル基含有基は、それそれが別個のケイ素原子に結合していることが合成上有利なので、(2)はシロキサン化合物であることが好ましい。そのシロキサン骨格は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、それらの混合物でもよい。合成が容易なことから、環状シロキサン骨格を有するものがより好ましく、そのシロキサン環を形成するケイ素原子が3～6個のものがさらに好ましく、4個のものが特に好ましい。また、直鎖状シロキサン骨格の場合、取扱いが容易な粘度を示すことから、ケイ素原子が2～20個のものが好ましく、4～10個のものがさらに好ましい。

【0035】(2)のケイ素化合物において、ケイ素原子に結合するその他の有機基としては、メチル、エチル、プロビル、ブチル、ベンチル、ヘキシリ、オクチル、デシリ、ドデシリのようなアルキル基；シクロヘキシリのようなシクロアルキル基；フェニルのようなアリール基；2-フェニルエチル、2-フェニルプロビルのようなアラルキル基；クロロメチル、クロロフェニル、2-シアノエチル、3, 3, 3-トリフルオロプロビルのような置換炭化水素基が例示され、(A)成分との相溶性から、用いられる(A)成分中のケイ素原子に結合したアルケニル基以外の有機基と同様な基、またはその組合せを用いることが好ましく、合成が容易なことから、メチル基が最も好ましい。

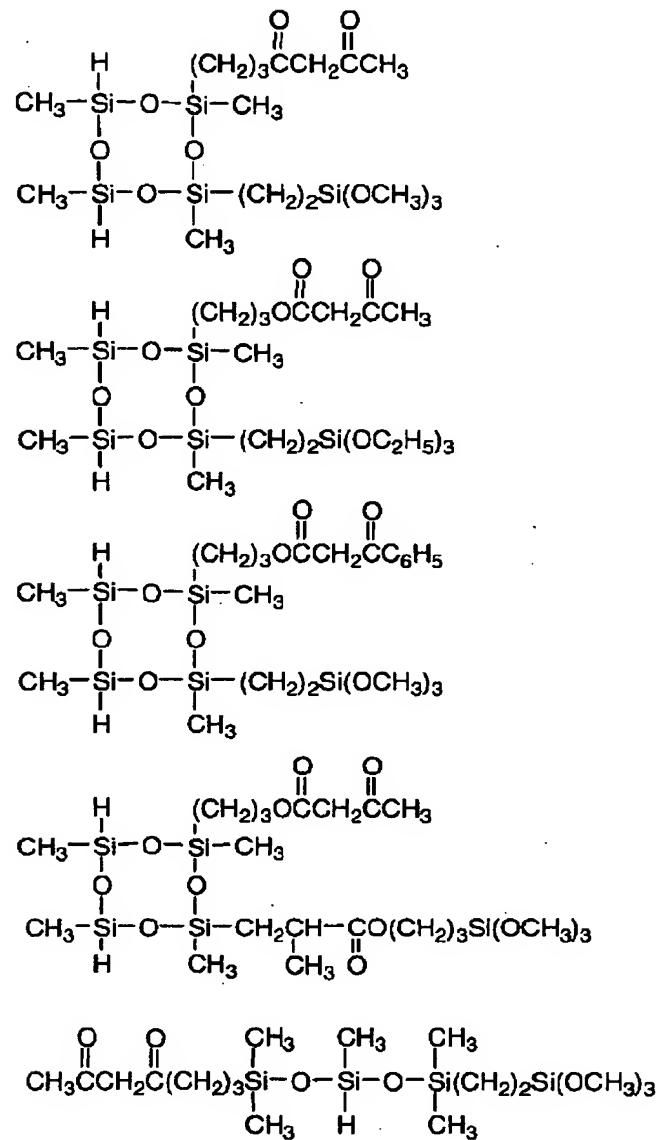
【0036】このような(2)  $\beta$ -ジケトン構造含有有機ケイ素化合物としては、次のような化合物が好ましい。すなわち、シラン化合物としては、3-(ジメチルシリル)プロピルアセトアセタート；シロキサン化合物としては、分子式：

〔化12〕



で示される化合物；また $\beta$ -ジケトン構造含有基のほかにアルコキシリル基含有基を有するシロキサン化合物

としては、分子式：  
【化13】



で示される化合物が例示される。

【0037】(D)成分の配合量は、(D)成分の種類や、(D)成分中の $\beta$ -ジケトン構造含有基の量によつても異なる。接着性を付与し、保存安定性を向上させる効果が十分であり、黄変を生じないことから、(D)成分が(1) $\beta$ -ジケトン構造含有不飽和化合物の場合、該(D)成分のアルケニル基と(B)成分のヒドロシリル基との間の付加反応により、 $\beta$ -ジケトン構造を架橋重合体中に導入するため、(B)成分中のケイ素原子に結合した水素原子1個に対して、(D)成分中のアルケニル基の数が、通常0.05~0.8個となる量であり、特に硬化後の組成物が機械的性質を必要とする場合は、0.1~0.4個となる量が好ましい。また、

(D)成分が(2) $\beta$ -ジケトン構造含有有機ケイ素化合物の場合、(A)成分100重量部に対して、通常0.05~20重量部であり、0.5~15重量部が好

ましい。

【0038】以上を総合して、本発明の好ましい接着性ポリオルガノシロキサン組成物は、(D)成分として(1)不飽和基含有 $\beta$ -ジケトン化合物を用いるとき、(A)成分：(B)成分を、そのケイ素原子に結合した水素原子の数が、(A)成分中のケイ素原子に結合したアルケニル基1個に対して0.5~4.0個になる量；(C)成分、(A)成分の単位量あたり、白金族金属原子換算で0.1~1.000ppm；および(D)(1)成分、(B)成分のケイ素原子1個に対して、(D)成分中のアルケニル基の数が0.1~0.4個になる量を含み；(D)成分として(2) $\beta$ -ジケトン構造含有有機ケイ素化合物を用いるとき、(A)成分を、100重量部；(B)成分を、そのケイ素原子に結合した水素原子の数が、(A)成分中のケイ素原子に結合したアルケニル基1個に対して0.5~4.0個になる

量；(C)成分を、(A)成分の単位量あたり、白金族金属原子換算で0.1~1,000ppm；および(D)(2)成分を、0.5~1.5重量部を含む。

【0039】本発明の組成物に、(C)成分の触媒能を阻害しない範囲で、さらに他の接着性付与剤を併用しても差支えない。そのような接着性付与剤としては、アルミニウムトリエトキシド、アルミニウムトリブロボキシド、アルミニウムトリブロキシドのようなアルミニウムアルコキシド；チタンテトラエトキシド、チタンテトラブロキシド、チタンテトライソブロボキシド、チタンテトラブロキシド、チタンテトライソブロキシド、チタンテトライソブロベニルオキシドのようなチタンアルコキシド；ジルコニウムテライソブロボキシド、ジルコニウムテラブロキシドのようなジルコニウムアルコキシドなどが例示される。このような金属アルコキシド類の併用により、さらに接着強さを高めることができる。金属アルコキシドの配合量は、(A)成分100重量部に対して0.2~5重量部が好ましい。

【0040】本発明の組成物に、硬化前の段階で適度の流動性を与え、硬化して得られるゴム状弾性体に、その用途に応じて要求される高い機械的強度を付与するためには、無機質充填剤を添加することが好ましい。このような無機質充填剤としては、煙霧質シリカ、焼成シリカ、シリカエアロゲル、沈殿シリカ、煙霧質酸化チタン、およびこれらの表面をポリオルガノシロキサン類、ヘキサメチルジシラザンなどで疎水化したもののような補強性充填剤；ならびにけいそう土、粉碎シリカ、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、アルミノケイ酸、炭酸カルシウム、有機酸表面処理炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛、ケイ酸カルシウム、タルク、酸化第二鉄のような非補強性充填剤が例示され、押出し作業性と、硬化して得られるゴム状弾性体に必要な物性に応じて選択される。また、目的に応じて導電性充填剤を配合してもよい。これらの充填剤の添加量は、組成物の使用目的を損なわないかぎり限定されない。

【0041】さらに、本発明の組成物には、目的に応じて、顔料、チクソトロビー性付与剤、押出し作業性を改良するための粘度調整剤、紫外線防止剤、防かび剤、耐熱性向上剤、難燃化剤など、各種の添加剤を加えてもよい。また、用途によっては、本発明の組成物を、トルエン、キシレンのような有機溶媒に溶解ないし分散させてよい。

#### 【0042】

【実施例】以下に、実施例および比較例によって、本発明をさらに詳細に説明する。本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。なお、実施例中、部は重量部、溶液濃度の%は重量%を表し、粘度などの物性値は25°Cにおける値である。

【0043】実施例および比較例によって調製した組成物について、次のようにして接着性の評価を行った。す

なわち、被着体としてアルミニウムおよびポリブチレンテレフタレートをそれぞれ用い、組成物の厚み1mm、試験体の幅2.5mm、重ね幅1.0mmの、図1に示すせん断接着着力測定用の試験体を作製した。これをアルミニウムの場合120°Cで6分間または60分間、ポリブチレンテレフタレートの場合100°Cで10分間または60分間加熱して、組成物を硬化させ、試験体を得た。このようにして得られた試験体を用いて、引張試験機によりせん断接着力および凝集破壊率を測定した。

【0044】一方、各種の金属およびプラスチック類の間に組成物を塗布して、100°C、30分で硬化させて試験体を作製し、手で引き剥がすことによって、定性的に接着性を評価した。接着性を示すものを○、接着性を示すが不十分なものを△、接着性を示さないものを×とした。

【0045】(A)成分、(B)成分および(C)成分として、下記のものを用いた。

A-1：両末端がジメチルビニルシリル基で封鎖されたポリジメチルシロキサン、粘度3,000cP；

20 A-2：(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>1.5</sub>単位37モル%、(CH<sub>3</sub>=CH)CH<sub>2</sub>SiO単位7モル%およびSiO<sub>2</sub>単位56モル%からなる分岐状ポリメチルビニルシロキサン；

B-1：両末端がトリメチルシリル基で封鎖されたポリ(メチルハイドロジェン)シロキサン、粘度1.5cSt；

B-2：両末端がトリメチルシリル基で封鎖され、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiO単位42モル%、(CH<sub>3</sub>)HSiO単位58モル%からなるポリメチルハイドロジェンシロキサン、粘度2.0cSt；

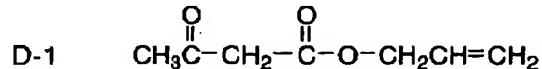
C-1：塩化白金酸の1.8%イソプロパノール溶液。

【0046】実施例1~3

(D)成分として下記の分子構造を有する不飽和基含有β-ジケトン化合物である、アリルアセトアセタートD-1を用いた。

【0047】

【化14】



【0048】表1に示す配合比によって、(A)、(B)、(C)成分および充填剤をニーダーに仕込み、均一になるまで混合して、ベース組成物を調製した。このベース組成物に、D-1およびチタンテライソブロボキシドを、ベース組成物240部に対して表1に示す量配合して、さらに十分に混合することにより、本発明の組成物をそれぞれ調製した。得られた組成物の接着性の評価を、前述のような方法で行った。その結果は、表1に示すとおりであった。

【0049】

【表1】

表 1

			実施例		
			1	2	3
組成	(A)	A-1 [部]	100	82	82
		A-2 [部]	-	18	18
	(B)	B-1 [部]	2	-	-
		B-2 [部]	-	4	4
	(C)	C-1 [部]	0.05	0.05	0.05
	煙霧質シリカ	*1 [部]	-	10	10
粉碎シリカ	粉碎シリカ	*2 [部]	50	-	-
	粉碎シリカ	*3 [部]	-	120	120
	酸化チタン	[部]	5	-	-
	(D)	D-1 [部/ヘンス100部]	0.64	0.64	0.64
	チタニアライク <sup>®</sup> 味キシド	[部/ヘンス100部]	-	-	0.41
アルミニウム					
せん断接着力試験	120°C/6min				
	せん断接着力	[kgf/cm <sup>2</sup> ]	15	21	23
	凝集破壊率	[%]	100	100	100
	120°C/60min				
	せん断接着力	[kgf/cm <sup>2</sup> ]	19	24	29
	凝集破壊率	[%]	100	100	100
	ポリブチレンテレフタレート				
	100°C/10min				
	せん断接着力	[kgf/cm <sup>2</sup> ]	7	10	11
	凝集破壊率	[%]	100	100	100
	100°C/60min				
	せん断接着力	[kgf/cm <sup>2</sup> ]	11	20	22
	凝集破壊率	[%]	100	100	100
	定性的接着試験	*4			
	ポリエチレンテレフタレート		○	○	○
	ポリエスチルガラスF R P		○	○	○
	エポキシ樹脂		○	○	○
	鋼		○	○	○
	ステンレス鋼		○	○	○

(注) \*1 ヘキサメチルジシラザンで表面処理

\*2 粒径 2  $\mu$  m

\*3 粒径 5 μm

\*4 ○ ; 括

### 構造を側定

卷之三

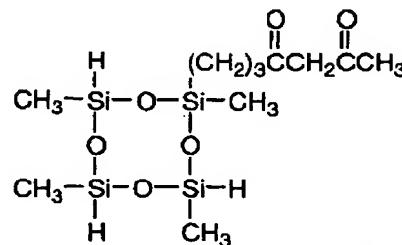
### 【0050】実施例4～8

(D) 成分として、 $\beta$ -ジケトン構造を側鎖に有し、かつS i-H結合を有する下記のシロキサン化合物D-2～D-4をそれぞれ用いて、表2に示す配合比により、実施例1～3と同様の方法によって本発明の組成物を調製した。得られた組成物の接着性の評価を、前述のようにして行った。その結果は、表2に示すとおりであった。

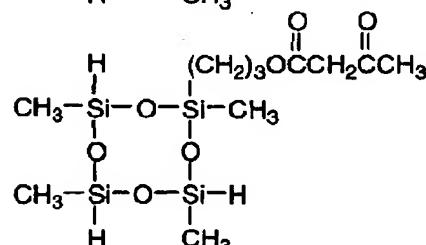
[0051]

〔化15〕

D-2



40 D-3



D-4

【0052】

\* \* 【表2】

表2

			実施例				
			4	5	6	7	8
組成	(A) A-1	[部]	100	100	100	82	82
	A-2	[部]	-	-	-	18	18
	(B) B-1	[部]	2	2	2	-	-
	B-2	[部]	-	-	-	4	4
	(C) C-1	[部]	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	煙霧質シリカ *1	[部]	-	-	-	10	10
	粉碎シリカ *2	[部]	50	50	50	-	-
	粉碎シリカ *3	[部]	-	-	-	120	120
	酸化チタン	[部]	5	5	5	-	-
	(D) D-2 [部/ベース100部]		1.66	-	-	1.66	1.66
			-	1.66	-	-	-
			-	-	1.66	-	-
			-	-	-	-	0.83
アルミニウム							
120°C/6min							
せん断接着試験	せん断接着力	[kgf/cm <sup>2</sup> ]	18	16	16	26	30
	凝聚破壊率	[%]	100	100	100	100	100
接着力	せん断接着力	[kgf/cm <sup>2</sup> ]	19	18	18	27	30
	凝聚破壊率	[%]	100	100	100	100	100
ポリブチレンテレフタレート							
100°C/10min							
試験	せん断接着力	[kgf/cm <sup>2</sup> ]	10	9	10	14	16
	凝聚破壊率	[%]	100	100	100	100	100
100°C/60min	せん断接着力	[kgf/cm <sup>2</sup> ]	12	12	13	26	28
	凝聚破壊率	[%]	100	100	100	100	100
定性的接着試験 *4							
ポリエチレンテレフタレート							
接着試験	エボキシ樹脂		○	○	○	○	○
	銅		○	○	○	○	○
ステンレス鋼			○	○	○	○	○

(注) \*1 ヘキサメチルジシラザンで表面処理

\*2 粒径 2 μm

\*3 粒径 5 μm

\*4 ○: 接着性優 ; △: 接着性不十分 ; ×: 接着性なし

【0053】また、同様の組成物を同様の条件で硬化させ、その結果は、表3に示すとおりであった。

せて得られた試験体を、温度85°C、相対湿度85%RH

【0054】

の雰囲気に保った恒温恒湿槽に、1,000時間放置す

【表3】

る耐湿試験を行った後、同様に接着性の評価を行った。※

表3

			実施例				
			4	5	6	7	8
耐熱性試験	アルミニウム						
	120°C/6min						
	せん断接着力	[kgf/cm <sup>2</sup> ]	12	12	11	20	26
	凝聚破壊率	[%]	85	90	85	85	95
	120°C/60min						
	せん断接着力	[kgf/cm <sup>2</sup> ]	13	14	15	23	27
	凝聚破壊率	[%]	100	100	100	100	100
	ポリブチレンテレフタレート						
	100°C/10min						
	せん断接着力	[kgf/cm <sup>2</sup> ]	5	6	8	7	12
試験	凝聚破壊率	[%]	90	90	85	85	95
	100°C/60min						
接着試験	せん断接着力	[kgf/cm <sup>2</sup> ]	8	9	8	20	25
	凝聚破壊率	[%]	95	95	95	90	100
定性的接着試験 *4							
ポリエチレンテレフタレート							
接着試験	エボキシ樹脂		△	△	△	△	△
	銅		○	○	○	○	○
ステンレス鋼			△	○	○	○	○

(注) \*4 ○: 接着性優 ; △: 接着性不十分 ; ×: 接着性なし

21

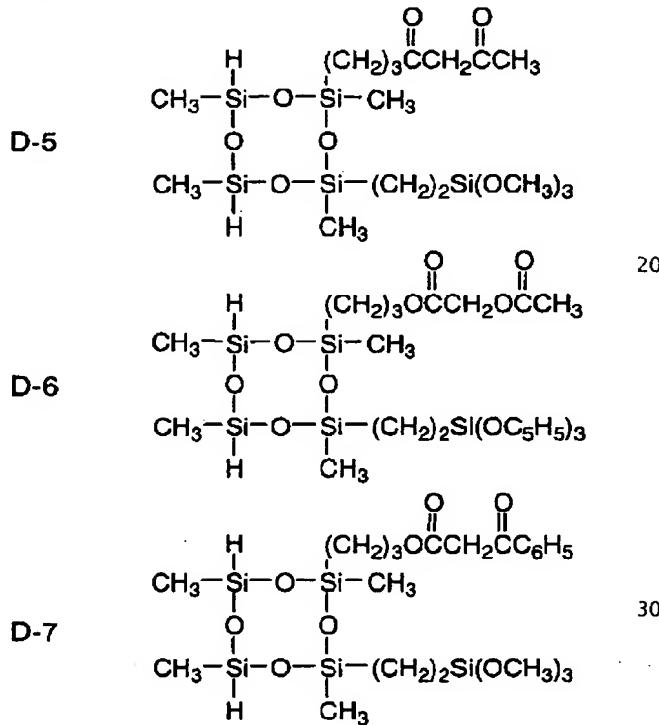
〔0055〕実施例9～13

(D) 成分として、 $\beta$ -ジケトン構造およびトリアルコキシシリル基を別個の側鎖に有し、かつS i - H結合を有する下記のシロキサン化合物D-5～D-7をそれぞれ用いて、表4に示す配合比により、実施例1～3と同様の方法によって本発明の組成物を調製した。得られた組成物の接着性の評価を、前述のようにして行った。その結果は、表4に示すとおりであった。また、実施例4～8と同様の耐湿試験後の評価を行った。その結果は、表5に示すとおりであった。

10

[0056]

【化 16】



27

(0057)

[表4]

表4

			実施例				
組成	配合		9	10	11	12	13
(A)	A-1 [部]	100	100	100	82	82	
(A)	A-2 [部]	-	-	-	18	18	
(B)	B-1 [部]	2	2	2	-	-	
(B)	B-2 [部]	-	-	-	4	4	
(C)	C-1 [部]	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	
煙霧質シリカ *1	[部]	-	-	-	10	10	
粉碎シリカ *2	[部]	50	50	50	-	-	
粉碎シリカ *3	[部]	-	-	-	120	120	
酸化チタン	[部]	2	2	2	-	-	
(D)	D-5 [部/ヘキサン 100 部]	1.66	-	-	1.66	1.66	
(D)	D-6 [部/ヘキサン 100 部]	-	1.66	-	-	-	
(D)	D-7 [部/ヘキサン 100 部]	-	-	1.66	-	-	
チクテトライゾ'ロ'キド [部/ヘキサン 100 部]		-	-	-	-	0.83	
せん断接着試験	アルミニウム 120°C/6min						
せん断接着試験	せん断接着力 [kgf/cm²]	19	18	17	27	29	
せん断接着試験	凝集破壊率 [%]	100	100	100	100	100	
せん断接着試験	アルミニウム 120°C/60min						
せん断接着試験	せん断接着力 [kgf/cm²]	21	20	19	29	31	
せん断接着試験	凝集破壊率 [%]	100	100	100	100	100	
せん断接着試験	ポリエチレンテレフタレート 100°C/10min						
せん断接着試験	せん断接着力 [kgf/cm²]	12	9	11	13	17	
せん断接着試験	凝集破壊率 [%]	100	100	100	100	100	
せん断接着試験	ポリエチレンテレフタレート 100°C/60min						
せん断接着試験	せん断接着力 [kgf/cm²]	13	12	13	27	30	
せん断接着試験	凝集破壊率 [%]	100	100	100	100	100	
定性的接着試験 *4							
定性的接着試験	ポリエチレンテレフタレート	○	○	○	○	○	
定性的接着試験	エボキシ樹脂	○	○	○	○	○	
定性的接着試験	銅	○	○	○	○	○	
定性的接着試験	ステンレス鋼	○	○	○	○	○	

(注) \*1 ヘキサメチルジシラザンで表面処理

\*2 粒径 2  $\mu$ m\*3 粒径 5  $\mu$ m

\*4 ○: 接着性優 ; △: 接着性不十分 ; ×: 接着性なし

【0058】

\* \* 【表5】

表5

			実施例				
耐湿性試験	配合		9	10	11	12	13
せん断接着試験	アルミニウム 120°C/6min						
せん断接着試験	せん断接着力 [kgf/cm²]	16	16	15	23	24	
せん断接着試験	凝集破壊率 [%]	100	100	100	100	100	
せん断接着試験	アルミニウム 120°C/60min						
せん断接着試験	せん断接着力 [kgf/cm²]	18	17	17	26	27	
せん断接着試験	凝集破壊率 [%]	100	100	100	100	100	
せん断接着試験	ポリエチレンテレフタレート 100°C/10min						
せん断接着試験	せん断接着力 [kgf/cm²]	9	7	8	10	14	
せん断接着試験	凝集破壊率 [%]	100	100	100	100	100	
せん断接着試験	ポリエチレンテレフタレート 100°C/60min						
せん断接着試験	せん断接着力 [kgf/cm²]	10	10	10	23	27	
せん断接着試験	凝集破壊率 [%]	100	100	100	100	100	
定性的接着試験 *4							
定性的接着試験	ポリエチレンテレフタレート	○	○	○	○	○	
定性的接着試験	エボキシ樹脂	○	○	○	○	○	
定性的接着試験	銅	○	○	○	○	○	
定性的接着試験	ステンレス鋼	○	○	○	○	○	

(注) \*4 ○: 接着性優 ; △: 接着性不十分 ; ×: 接着性なし

【0059】比較例1～5

接着性付与剤を配合せず(比較例1)、または比較のための下記の接着性付与剤D-8～D-11を配合して

(比較例2～5)、表6に示す配合比により、実施例1

～3と同様の方法によって、比較のための組成物を調製

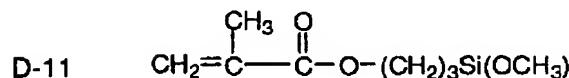
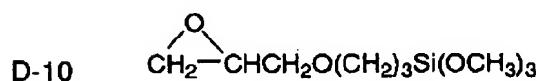
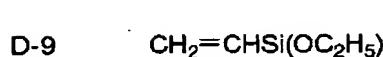
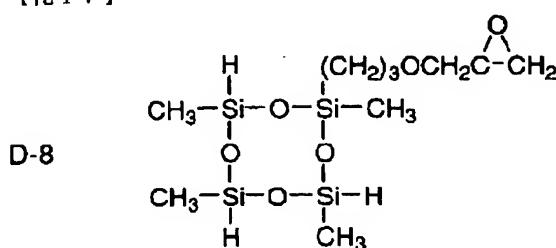
した。前述のようにして行った接着性の評価結果は、表6に示すとおりであった。

50 【0060】

[化17]

\* [00611]

[表6]



10

\*

表 6

		比 較 例				
		1	2	3	4	5
組成	(A) A-1 [部]	100	100	100	100	100
	(B) B-1 [部]	2	2	2	2	2
	(C) C-1 [部]	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	粉碎シリカ *2 [部]	50	50	50	50	50
	酸化チタン [部]	5	5	5	5	5
	(D) D-8 [部/ペース100部]	-	1.66	-	-	-
せん断接着力試験	D-9 [部/ペース100部]	-	-	1.66	-	-
	D-10 [部/ペース100部]	-	-	-	1.66	-
	D-11 [部/ペース100部]	-	-	-	-	1.66
	アルミニウム 120°C/6min					
せん断接着力試験	せん断接着力 [kgf/cm <sup>2</sup> ]	3	6	2	5	4
	凝聚破壊率 [%]	0	20	0	10	0
	120°C/60min					
	せん断接着力 [kgf/cm <sup>2</sup> ]	5	13	4	12	8
せん断接着力試験	凝聚破壊率 [%]	0	30	0	30	0
	ポリブチレンテレフタレート 100°C/10min					
	せん断接着力 [kgf/cm <sup>2</sup> ]	2	3	0	3	2
	凝聚破壊率 [%]	0	0	0	0	0
せん断接着力試験	100°C/60min					
	せん断接着力 [kgf/cm <sup>2</sup> ]	2	5	2	5	2
	凝聚破壊率 [%]	0	20	0	10	0
	定性的接着試験 *4					
ポリエチレンテレフタレート		×	×	×	×	×
ポリエスチルガラスFRP		×	△	×	△	×
エポキシ樹脂		×	△	×	△	×
銅		×	×	×	×	×
ステンレス銅		×	×	×	×	×

(注) \*2 粒径 2  $\mu$  m

\*4 ○：接着性優；△：接着性不十分；×：接着性なし

〔0062〕以上の結果、接着性付与剤として、不飽和基含有 $\beta$ -ジケトン化合物または $\beta$ -ジケトン構造含有有機ケイ素化合物を用いた本発明の組成物は、比較例の組成物が接着性を発現しないような比較的低い加熱温度

で、各種の被着体に対して優れた接着性を発現した。また、その耐湿性も優れ、特に $\beta$ -ジケトン構造含有基、水素原子およびアルコキシシリル基含有基を有する環状シロキサン化合物を配合した組成物は、極めて優れた耐

湿性を示した。

【0063】

【発明の効果】本発明のポリオルガノシロキサン組成物は、比較的低温、かつ短時間の加熱で硬化し、接着性を発現する。しかも、加熱により形成された硬化物は、各種の基材に対して優れた接着力を示し、高温多湿下または熱水中に長時間放置した場合にも、基材から剥離してしまうことがない。したがって、本発明の組成物は、高い温度を加えることができないプラスチック用の接着剤、また基材への接着性や、湿気などの雰囲気の影響を\*10

\*防ぐことが特に求められている電子デバイスのボッティング材、封止剤、ジャンクションコーティングなどとして有用である。

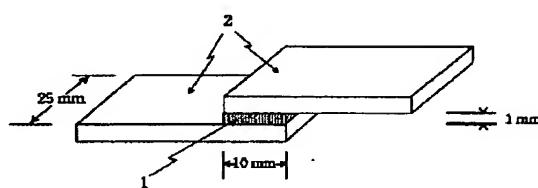
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例のせん断接着強さの試験片の概略図である。

【符号の説明】

- 1 組成物試料
- 2 被着体

【図1】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record.**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**